

5

Способ получения палладийсодержащего  
катализатора гидрирования

10

Область техники

Изобретение относится к области физической химии и может  
быть использовано для регулирования скорости автокаталитических  
15 реакций гидрирования.

Предшествующий уровень техники

Реакции гидрирования относятся к основным промышленным  
20 процессам, реализуемым, как правило, в присутствии катализатора, в  
частности, для синтеза алициклических и циклических насыщенных  
органических соединений, высококачественного бензина и т.д.

По литературным данным, см. Grove D.E. Plat. Met., 2002, 46, (2)  
92, около 75% промышленных процессов гидрирования проводится на  
25 катализаторе Pd/C, содержащем 5% металлического палладия. Богатая  
каталитическая химия палладия охватывает, практически, весь спектр

реакций, необходимый для органического синтеза. Таким образом, Pd/C является в настоящее время наиболее удачной системой для осуществления процессов каталитического органического синтеза.

Известен способ получения палладийсодержащего катализатора гидрирования путем восстановления двухвалентного палладия из исходного соединения и осаждения восстановленного палладия на углеродный материал, где исходными соединениями являются комплексы Pd (II), см. Tsuji J. Palladium reagents and catalysts-innovations in organic syntheses. John Wiley & sons, Chichester. 1995. 595p.; Grove D.E. Plat. Met., 2002, 46, (1) 48.

Известен также способ получения палладийсодержащего катализатора гидрирования путем восстановления двухвалентного палладия из исходного соединения и осаждения восстановленного палладия на углеродный материал, при этом в качестве исходного соединения используют хлорид палладия (II), см. Н.М.Colquhoun, Y.Holton, et all, "New Pathways for Organic Synthesis" («Новые пути органического синтеза»), перевод с английского, М.С.Ермоленко и В.Г.Киселева, М., «Химия», 1989, с.361, 2 абзац сверху.

Раствор хлорида палладия (8,2 г) в хлороводородной кислоте (20 мл концентрированной кислоты в 50 мл воды) нагревают в течение 2 ч., добавляют при перемешивании к горячей (80<sup>0</sup>С) суспензии угля в воде (93 г. в 1,2 л. воды), предварительно промытого азотной кислотой.

Можно использовать практически любой уголь с достаточно большой удельной поверхностью, обработанный азотной кислотой (10%) в течение 2-3 ч, с последующей промывкой водой для удаления кислоты и высушенный при 100<sup>0</sup>С. Затем последовательно прибавляют

формальдегид (8мл 37% раствора) и раствор гидроксида натрия до сильнощелочной реакции. Через 10 мин. полученный катализатор отфильтровывают, промывают водой (10х250мл) и сушат в вакууме над хлоридом кальция. Выход палладия 5% на угле 93-98%.

5        Данный способ принят в качестве прототипа настоящего изобретения.

Его недостатком является небольшая активность получаемого согласно данному способу катализатора, необходимость создания для осуществления процесса катализа повышенной (свыше 60<sup>0</sup>С)  
10    температур и давления (свыше 5 ати). Это объясняется сложностью активации реакционных центров катализатора, получаемого по способу-прототипу.

### Раскрытие изобретения

15

В основу настоящего изобретения положено решение задачи создания способа получения палладийсодержащего катализатора гидрирования, который обладал бы большей каталитической активностью и работал в более мягких условиях (при комнатной  
20    температуре и нормальном (атмосферном) давлении).

Согласно изобретению эта задача решается за счет того, что в способе получения палладийсодержащего катализатора гидрирования путем восстановления двухвалентного палладия из исходного соединения и осаждения восстановленного палладия на углеродный  
25    материал в качестве исходного соединения используют тетрааквапалладий (II) перхлорат, а восстановленный палладий

осаждают на углеродный наноматериал; в качестве углеродного наноматериала могут использовать фуллерен  $C_{60}$ ; в качестве углеродного наноматериала могут использовать углеродные нанотрубки; в качестве углеродного наноматериала могут использовать катодный депозит; в качестве углеродного наноматериала могут использовать смесь фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  при следующем соотношении, мас. %: фуллерен  $C_{60}$  - 60 - 80, фуллерен  $C_{70}$  - 20 - 40.

Заявителем не выявлены источники, содержащие информацию о технических решениях, идентичных настоящему изобретению, что позволяет сделать вывод о его соответствии критерию «новизна» (N).

Реализация отличительных признаков изобретения обуславливает важный технический результат: в результате использования в качестве исходного соединения тетрааквапалладия (II) перхлората достигается большая дисперсность восстановленного материала (палладия); осаждение его на углеродном наноматериале обуславливает сохранение палладия в нанокластерной форме.

Указанные обстоятельства существенно повышают каталитическую активность продукта, получаемого в результате реализации способа, обуславливают возможность осуществления процесса катализа при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.

Заявителем не обнаружены какие-либо источники информации, содержащие сведения о влиянии заявленных

отличительных признаков на достигаемый вследствие их реализации технический результат. Это, по мнению заявителя, свидетельствует о соответствии данного технического решения критерию «изобретательский уровень» (IS).

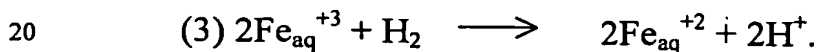
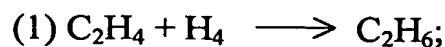
5

### Краткое описание чертежей

В дальнейшем изобретение поясняется подробным описанием примеров его осуществления со ссылками на чертежи, на которых изображено:

на фиг.1 – схема установки для реализации заявленного способа получения палладийсодержащего катализатора гидрирования;

на фиг.2 – график, иллюстрирующий зависимость объема поглощения газовой смеси от времени в присутствии катализатора, полученного согласно способу по п.2 формулы изобретения в различных реакциях гидрирования:



на фиг. 3 – то же, что и на фиг.2 в присутствии катализатора, полученного согласно п.3 формулы изобретения;

на фиг. 4 – то же, что на фиг. 2 в присутствии катализатора, полученного согласно п.4 формулы изобретения;

на фиг. 5 – то же, что на фиг. 2 в присутствии катализатора, полученного согласно п.5 формулы изобретения.

### Лучший вариант осуществления изобретения

Установка для реализации способа включает реактор 1 с  
5 перемешивающим устройством 2. Водород находится в баллоне 3.  
Реактор 1 соединен с манометрической установкой 4.

В первом конкретном примере способ реализуют следующим образом.

В реактор 1 помещают 2,0 л. дистиллированной воды, вносят  
10 600 мг углеродного наноматериала, в частности, фуллерена  $C_{60}$ ,  
добавляют 5,22 мл  $5,7 \cdot 10^{-2}$  м раствора  $[Pd(H_2O)_4(ClO_4)_2]$ ,  
содержащего 0,7 м хлорной кислоты и перемешивают в течение 0,5  
часа. Затем осуществляют восстановление двухвалентного  
палладия путем пропускания через приготовленный раствор  
15 водорода в течение 2 часов.

Осадок отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают  
многократно дистиллированной водой и высушивают в вакуумном  
эксикаторе над  $P_2O_5$  в течение двух суток. Выход катализатора  
составил 98 – 99% (катализатор I).

20 Второй пример (катализатор II) отличается от первого только  
тем, что в качестве углеродного наноматериала использовали  
углеродные нанотрубки; в третьем примере (катализатор III)  
использовали катодный депозит; в четвертом примере (катализатор  
IV) в качестве углеродного наноматериала использовали смесь  
2. фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  при следующем соотношении, мас. %:

фуллерен  $C_{60}$  - 60 - 80

фуллерен  $C_{70}$  - 20 – 40

Каждый катализатор испытывали в трех указанных выше реакциях гидрирования. Для этого катализатор в количестве 10 мг. помещали в реактор и добавляли в случае реакции (1) – 10 мл. дистиллированной воды, реакции (2) – 10 мл. водного раствора 0,01 сульфата железа, реакции (3) – 10 мл 0,002 м водного раствора аллилового спирта. В случае реакции (1) реактор заполняли этиленводородной смесью с объемным соотношением 1 : 1, в случае реакций (2), (3) - водородом. Реакции проводили при температуре 18 – 25<sup>0</sup>С и нормальном атмосферном давлении. Скорости реакций (1), (2), (3) регистрировали по изменению объема поглощаемых газов во времени в присутствии катализаторов I, II, III, IV (фиг. 2, 3, 4, 5 соответственно).

Для сравнения в аналогичных условиях определяли скорости гидрирования в присутствии промышленного катализатора Pd/C. В реакции (1) эта скорость не превышала 10 – 12% от скоростей гидрирования в присутствии катализаторов I, II, III, IV, в реакции (2) гидрирование, практически, не происходило, в реакции (3) различия в скорости гидрирования не наблюдалось.

20

### Промышленная применимость

Для реализации способа использовано известное несложное промышленное оборудование и распространенные в данной области техники материалы, что обуславливает соответствие изобретения критерию «промышленная применимость» (IA).

## Формула изобретения

1. Способ получения палладийсодержащего катализатора гидрирования путем восстановления двухвалентного палладия из  
5 исходного соединения и осаждения восстановленного палладия на углеродный материал, отличающийся тем, что в качестве исходного соединения используют тетрааквапалладий (II) перхлорат, а восстановленный палладий осаждают на углеродный наноматериал.

10 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве углеродного наноматериала используют фуллерен  $C_{60}$ .

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве углеродного наноматериала используют углеродные нанотрубки.

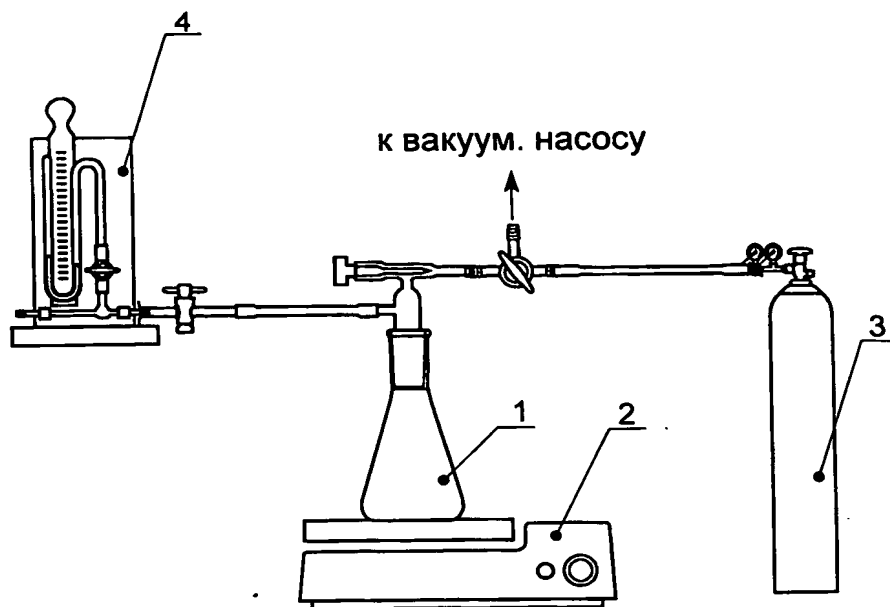
15 4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве углеродного наноматериала используют катодный депозит.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве углеродного наноматериала используют смесь фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  при следующем соотношении, мас. %:

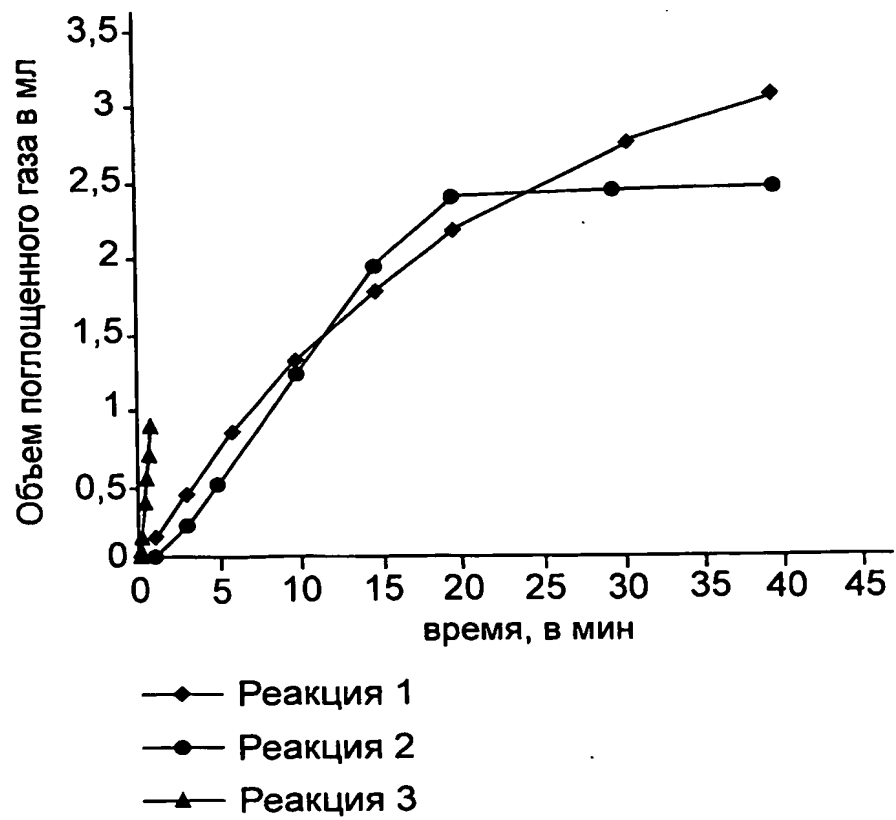
20	фуллерен $C_{60}$	-	60 – 80
	фуллерен $C_{70}$	-	20 – 40



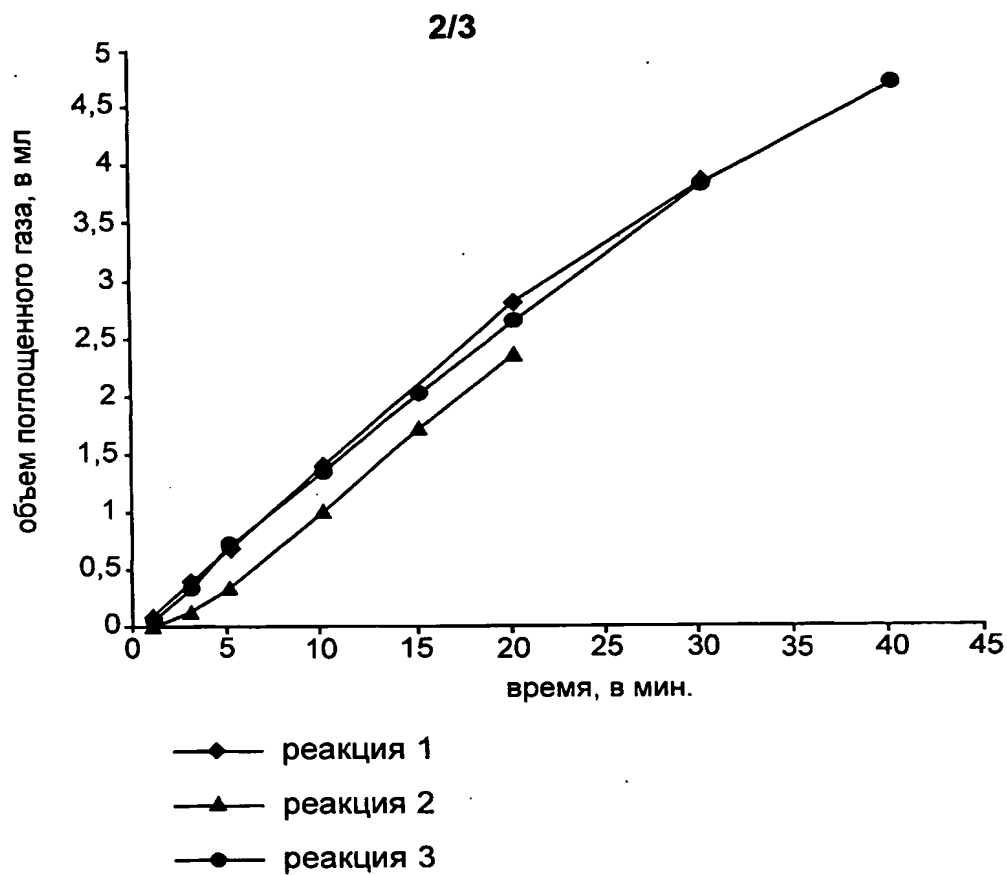
1/3



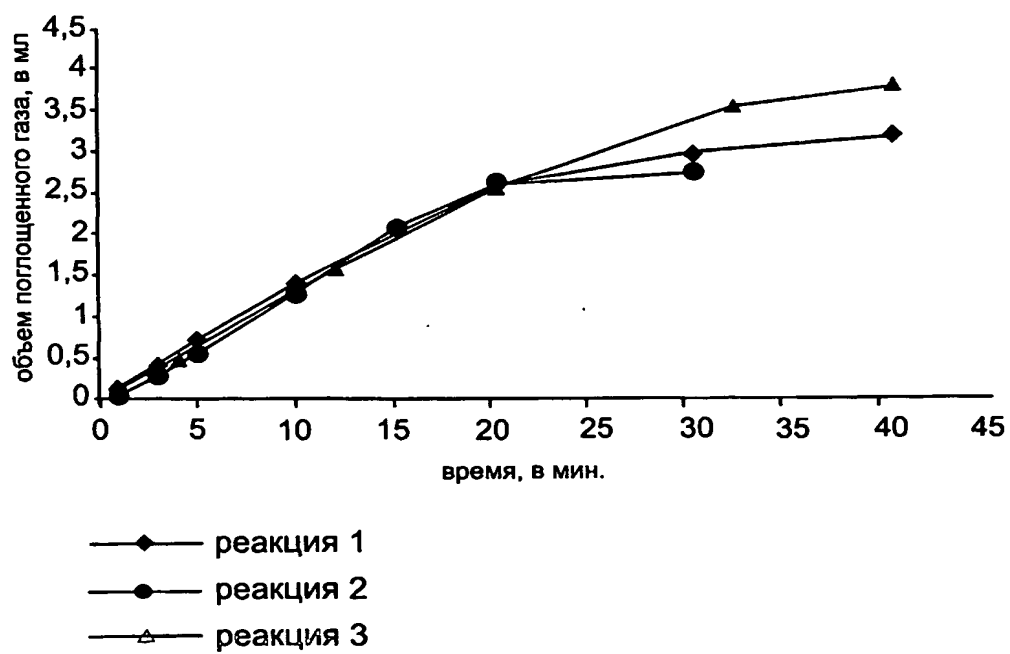
Фиг.1



Фиг.2

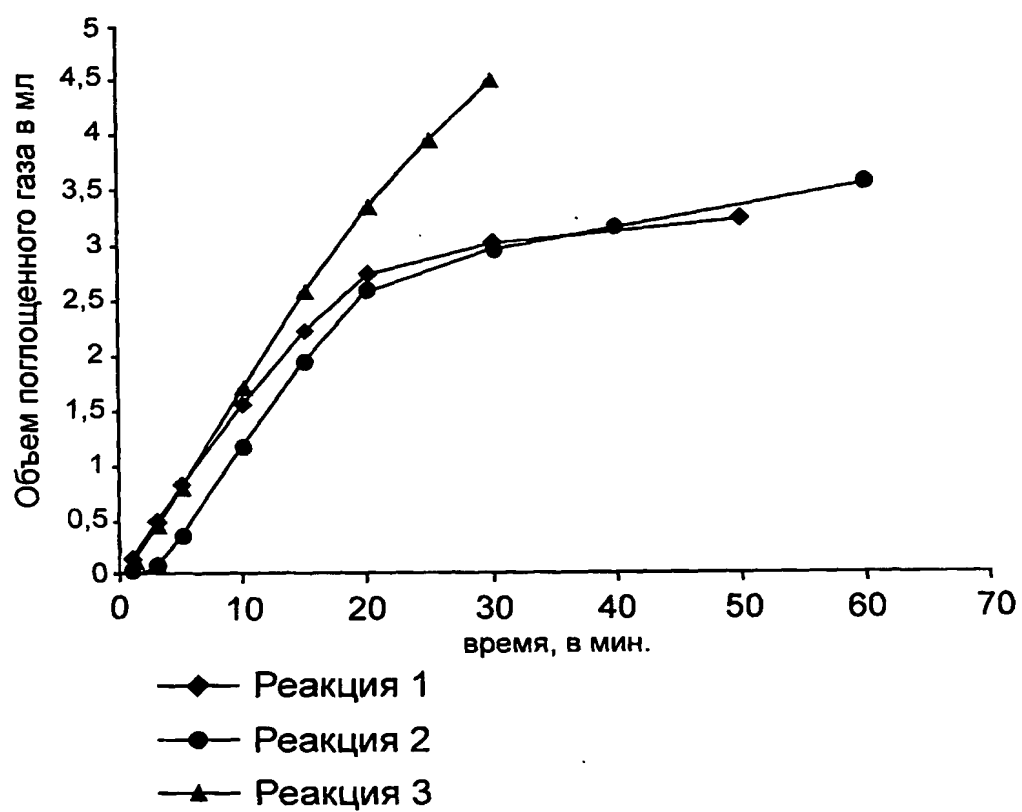


Фиг. 3



Фиг. 4

3/3



Фиг. 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2004/000263

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 37/03, 37/16, 23/44, 21/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 37/03, 37/16, 23/44, 21/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2146172 C1 ((INSTITUT KATALIZA IM G.K. BORESKOVA SO RAN), 10.03.2000	1-5
A	WO 1995/010481 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 20. 04. 1995	1-5
A	EP 0616846 A1 (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT) 28. 09. 1994	1-5
A	EP 0879641 A1 (SUD CHEMIE MT S. R. L.) 25. 11. 1998	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 September 2004 (15.09.2004)

Date of mailing of the international search report

07 October 2004 (07.10.2004)

Name and mailing address of the ISA/

RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №  
PCT/RU 2004/000263

<b>А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:</b>		
В01J 37/03, 37/16, 23/44, 21/18		
Согласно международной патентной классификации (МПК-7)		
<b>В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:</b>		
Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-7:		
В01J 37/03, 37/16, 23/44, 21/18		
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:		
Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):		
<b>С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:</b>		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2146172 C1 (ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г. К. БОРЕСКОВА СО РАН) 10. 03. 2000	1-5
A	WO 1995/010481 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 20. 04. 1995	1-5
A	EP 0616846 A1 (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT) 28. 09. 1994	1-5
A	EP 0879641 A1 (SUD CHEMIE MT S. R. L.) 25. 11. 1998	1-5
<input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы С. <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении		
* Особые категории ссылочных документов: А документ, определяющий общий уровень техники Е более ранний документ или патент, но опубликованный на дату международной подачи или после нее О документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д. Р документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета и т.д. Т более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения Х документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень У документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории & документ, являющийся патентом-аналогом		
Дата действительного завершения международного поиска: 15 сентября 2004 (15. 09. 2004)		Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 07 октября 2004 (07. 10. 2004)
Наименование и адрес Международного поискового органа Федеральный институт промышленной собственности РФ, 123995. Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб., 30.1 Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА		Уполномоченное лицо:  В. Теплякова  Телефон № 240-25-91

Форма PCT/ISA/210 (второй лист)(январь 2004)

Best Available Copy